

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

1033d U.S. PRO
09/925475
08/10/01

出願年月日
Date of Application: 2000年 9月 4日

出願番号
Application Number: 特願2000-266903

出願人
Applicant(s): 株式会社グランドポリマー

2001年 6月 21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3058802

【書類名】 特許願
【整理番号】 Z-C242-010
【提出日】 平成12年 9月 4日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 580番32 株式会社グ
ランドポリマー内
【氏名】 是 久 金 造
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 580番32 株式会社グ
ランドポリマー内
【氏名】 秋 山 直 也
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 580番32 株式会社グ
ランドポリマー内
【氏名】 橋 本 幹 夫
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 580番32 株式会社グ
ランドポリマー内
【氏名】 脇 田 陽 一
【特許出願人】
【識別番号】 596059945
【氏名又は名称】 株式会社グランドポリマー
【代理人】
【識別番号】 100081994
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎
【選任した代理人】
【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815973

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改質ポリプロピレンの製造方法および発泡体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン(A)とポリプロピレン架橋型ペルオキシド(B)とを160～250℃で溶融混練し、次いで得られた混練物とポリプロピレン分解型ペルオキシド(C)とを160～250℃で溶融混練することを特徴とする改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項2】 前記ポリプロピレン架橋型ペルオキシド(B)がペルオキシジカーボネートである請求項1に記載の改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項3】 前記ペルオキシジカーボネートが、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートである請求項2記載の改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項4】 前記ペルオキシジカーボネートが、ジセチルペルオキシジカーボネートである請求項2に記載の改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項5】 前記ポリプロピレン分解型ペルオキシド(C)がジアルキルペルオキシドである請求項1ないし4のいずれかに記載の改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項6】 前記ジアルキルペルオキシドが2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサンである請求項5に記載の改質ポリプロピレンの製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の方法で得られた改質ポリプロピレンを発泡させて得られることを特徴とする発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、改質ポリプロピレンの製造方法および発泡体に関し、さらに詳しくは、ポリプロピレンと、ポリプロピレン架橋型ペルオキシドと、ポリプロピレン分解型ペルオキシドとを特定の順序で溶融混練する改質ポリプロピレンの製造方法およびこの方法により製造された改質ポリプロピレンから得られる発泡体に関

する。

【0002】

【発明の技術的背景】

熱可塑性樹脂からなる発泡体は、一般に軽量で断熱性や外部からの応力の緩衝性が良好であることから、断熱材、緩衝材、芯材、食品容器などとして、幅広く利用されている。なかでもポリプロピレンからなる発泡体は、耐薬品性、耐衝撃性および耐熱性が良好であり、食品衛生性に優れているところから生鮮食品用トレーとして使用する検討が進められている。

【0003】

しかしながらポリプロピレンは、結晶性樹脂であるために、溶融時の粘度およびメルトテンションが低く、ポリプロピレンを発泡させる場合、発泡時にセルが破壊しやすいという問題があった。このためポリプロピレンを発泡させて外観に優れ、二次加工性に優れた低密度の発泡体を得ることが困難であった。

ポリプロピレンの発泡性を改良する方法として、例えばポリプロピレンに発泡剤と架橋助剤とを添加してその分子を架橋させつつ発泡体を製造する方法が、例えば特公昭45-40420号公報に提案されている。しかしこの方法でもポリプロピレンのメルトテンションの向上は不十分であり、かつこのようなポリプロピレンには架橋しない架橋助剤が残存する結果、臭気が強く食品包装用途には不向きとなる。

【0004】

またポリプロピレンの発泡性を改良する方法として、ポリプロピレンにポリエチレンをブレンドして、これを発泡させる方法が、例えば特公昭44-2574号公報などに提案されている。しかしこの方法によるポリプロピレンのメルトテンションの向上効果は小さく、二次加工性に優れた発泡体は得られない。

ところでWO99/27007にはラジカル重合開始剤としてペルオキシジカーボネート化合物を用いることが記載されている。

【0005】

しかし、この公報に提案されているのはプロピレン単独重合体1種類、ポリプロピレンブロック共重合体1種類、ポリプロピレンランダム共重合体1種類と数

種類のペルオキシジカーボネート化合物とを数水準配合した改質ポリプロピレン樹脂が紹介されているのみで、発泡成形に適した特性の樹脂を得るにはどのような処方にすればよいのかということの提案は全くなされていない。

【0006】

本発明者らが検討した結果、ポリプロピレンとペルオキシジカーボネート化合物とを反応させて得られる改質ポリプロピレンは溶融粘度が増加するため、しばしば造粒時にストランドが切斷して造粒が困難になったり、シート成形した場合、肌荒れを生じて外観が不良になることがありその対策が必要であった。

【0007】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術のもとなされたものであって、発泡性の改良された改質ポリプロピレンの製造方法およびこの方法により製造された改質ポリプロピレンから得られる発泡体を提供することを目的としている。

また本発明は、食品衛生性に優れ、食品用トレーなどに好適な発泡ポリプロピレンに用いることのできる改質ポリプロピレンの製造方法およびこの方法により製造された改質ポリプロピレンから得られる発泡体を提供することを目的としている。

【0008】

さらに本発明は、耐熱性に優れ、発泡倍率が高く、二次加工性が優れ、低密度であり、外観美麗な発泡体を製造するに好適な改質ポリプロピレンの製造方法およびこの方法により製造された改質ポリプロピレンから得られる発泡体を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】

本発明に係る改質ポリプロピレンの製造方法は、ポリプロピレン（A）とポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）とを160～250℃で溶融混練し、次いで得られた混練物とポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）とを160～250℃で溶融混練することを特徴としている。

【0010】

本発明では、前記ポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）がペルオキシジカーボネートであることが好ましく、前記ペルオキシジカーボネートが、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネートまたはジセチルペルオキシジカーボネートであることが好ましい。

また本発明では、前記ポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）がジアルキルペルオキシドであることが好ましく、前記ジアルキルペルオキシドが2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルペルオキシ）ヘキサンであることが好ましい。

【0011】

本発明に係る発泡体は、前記の方法で得られた改質ポリプロピレンを発泡させて得られることを特徴としている。

【0012】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る改質ポリプロピレンの製造方法および発泡体について具体的に説明する。

本発明に係る改質ポリプロピレンの製造方法は、ポリプロピレン（A）とポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）とを溶融混練し、次いでポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）と溶融混練している。まず、これら本発明で用いられる各成分について説明する。

【0013】

（A）ポリプロピレン

本発明で用いられるポリプロピレン（A）（以下、「原料ポリプロピレン」ということがある。）は、プロピレン単独重合体またはプロピレンと、プロピレンを除く炭素原子数2～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンとの共重合体である。

【0014】

ここでプロピレンを除く炭素原子数2～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、エチレンまたは炭素原子数が4～10の α -オレ

フィンが好ましい。

【0015】

これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、また、ブロック共重合体を形成してもよい。これらの α -オレフィンから導かれる構成単位は、ポリプロピレン（A）中に5%以下、好ましくは2%以下の割合で含んでいてもよい。

ポリプロピレン（A）のメルトフローレート（ASTM D 1238、230°C、荷重2.16kg）は、通常0.4~1.5g/10分、好ましくは1.0~1.0g/10分の範囲にある。

【0016】

ポリプロピレン（A）には、必要に応じて、ポリプロピレン（A）以外の他の樹脂またはゴムを本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

上記他の樹脂またはゴムとしては、例えばポリエチレン；ポリ-1-ブテン、ポリイソブテン、ポリ-1-ペンテン、ポリメチル-1-ペンテンなどのポリ α -オレフィン；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、プロピレン含有量が75重量%未満のプロピレン/1-ブテン共重合体などの炭素原子数2~20の α -オレフィンから選ばれる2種の α -オレフィンの共重合体；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体などの炭素原子数2~20の α -オレフィンから選ばれる2種の α -オレフィンとジエン系単量体との共重合体；エチレン/塩化ビニル共重合体、エチレン/塩化ビニリデン共重合体、エチレン/アクリロニトリル共重合体、エチレン/メタクリロニトリル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリルアミド共重合体、エチレン/メタクリルアミド共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/アクリル酸ブチル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル共重合体、エチレン/無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸金属塩共重合体、エチレン/メタクリル酸金属塩共重合体、エチレン/スチレン共重合体、エチレン/メチルスチレン共重合体、エチレン/ジビニルベンゼン共重合体

などの炭素原子数2～20の α -オレフィンから選ばれる1種の α -オレフィンとビニル単量体との共重合体；ポリイソブテン、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのポリジエン系共重合体；スチレン／ブタジエンランダム共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体ランダム共重合体；スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体ブロック共重合体；水素化（スチレン／ブタジエンランダム共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン系単量体ランダム共重合体）；水素化（スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体ブロック共重合体）；アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体グラフト共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチルなどのビニル重合体；塩化ビニル／アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体などのビニル系共重合体などが挙げられる。

【0017】

ポリプロピレン（A）に対するこれら他の樹脂またはゴムの添加量は、これら他の樹脂の種類またはゴムの種類により異なり、前記のように本発明の効果を損なわない範囲であればよいが、通常25重量%程度以下であることが好ましい。

さらに、ポリプロピレン（A）には必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属石鹼、塩酸吸収剤などの安定剤、核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化剤、顔料、染料、難燃剤、帶電防止剤などの添加剤を本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

【0018】

（B）ポリプロピレン架橋型ペルオキシド

本発明で用いられるポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）は、ポリプロピレンと溶融処理すると、ポリプロピレンの極限粘度が増加し、みかけの分子量が増加するようなペルオキシドであり、例えばペルオキシジカーボネートが挙げら

れる。

【0019】

ペルオキシカーボネートは、

一般式 $R^1-O-C(O)OOC(O)O-R^2$ で表される化合物である。

ここで、 R^1 および R^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、 CH_3 、 $2-i-C_3H_7O-C_6H_4$ 、 $C_2H_5CH(CH_3)$ 、 $4-CH_3-C_6H_4$ 、 $C1_3CC(CH_3)_2$ 、 C_7H_{15} 、 $c-C_6H_{11}CH_2$ 、 $3-t-C_4H_9-C_6H_5$ 、 $C1_3Si(CH_2)_3$ 、 C_6H_5 、 $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_2$ 、 $C_6H_5OCH_2CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2$ 、 $z-C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_8$ 、 $2-CH_3-C_6H_4$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)$ 、 $3,4-ジ-CH_3-C_6H_3$ 、 $C1_3C$ 、 $CHCH(C1)$ 、 $C1CH_2$ 、 $[C_2H_5OC(O)]_2CH(CH_3)$ 、 $3,5-ジ-CH_3-C_6H_3$ 、 C_8H_{17} 、 C_2H_5 、 $C_{18}H_{37}$ 、 $2-オキソ-1,3-ジオキサン-4-CH_2$ 、 $C_2H_5CH(C1)CH_2$ 、 $4-CH_3O-C_6H_4$ 、 $i-C_4H_9$ 、 $CH_3SO_2CH_2CH_2$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_6H_5CH(C1)CH_2$ 、 $H_2C=CHCH_2$ 、 $2-C1c-C_6H_{10}$ 、 $H_2C=C(CH_3)CH_2$ 、 $c-CH_6H_{11}$ 、 $C1CH_2CH_2$ 、 $4-[C_6H_5-N=N]-C_6H_4CH_2$ 、ステアリル、1-ナフチル、 $4-t-C_4H_9-C_6H_{10}$ 、 $2,4,5-トリ-C1-C_6H_2$ 、 $C_{14}H_{29}$ 、9-フルオレニル、 $4-NO_2-C_6H_4CH_2$ 、 $2-i-C_3H_7-C_6H_4$ 、 $CH_3OCH_2CH_2$ 、 $H_2C=C(CH_3)$ 、 $3-CH_3-C_6H_4$ 、 $BrCH_2CH_2$ 、 $3-CH_3-5-i-C_3H_7-C_6H_3$ 、 Br_3CCH_2 、 $C_2H_5OCH_2CH_2$ 、 $HC_2=CH$ 、 $i-C_3H_7$ 、 $2-C_2H_5CH(CH_3)-C_6H_4$ 、 $C1_3CCCH_2$ 、 C_5H_{11} 、 $c-C_{12}H_{23}$ 、 $4-t-C_4H_9-C_6H_4$ 、 C_6H_{13} 、 C_3H_7 、 $C_6H_{13}CH(CH_3)$ 、 $CH_3OC(O)CH_2CH_2$ 、 $C_3H_7OCH_2CH_2$ 、 $CH_3OCH_2CH(CH_3)$ 、 $2-i-C_3H_7-5-C_6H_3-c-C_6H_9$ 、 $C_4H_9OCH_2CH_2$ 、 $t-C_4H_9$ 、 $(CH_3)_3CCH_2$ などが挙げられる。

【0020】

なお、 i はアイソを、 t はターシャリーを、 z はシスを、 c はサイクリックを意味する。

これらの化合物のうち好ましい化合物としては、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジセチルペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、

ジ-n-ブチルペルオキシジカーボネート、ビス(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。

【0021】

これらのうちではビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジセチルペルオキシジカーボネートが架橋効果が優れているため特に好ましい。

これらのポリプロピレン架橋型ペルオキシド(B)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0022】

前記ポリプロピレン架橋型ペルオキシド(B)の添加量は、ポリプロピレン(A)100重量部に対して、0.3~5重量部の範囲内にあることが好ましく、0.5~3重量部の範囲内にあることがさらに好ましい。

(C) ポリプロピレン分解型ペルオキシド

本発明で用いられるポリプロピレン分解型ペルオキシド(C)とは、ポリプロピレン(A)と溶融処理すると、ポリプロピレン(A)の極限粘度が低下し、分子量が減少するようなペルオキシドをいう。

【0023】

ポリプロピレン分解型ペルオキシド(C)としては、例えばメチルエチルケトンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシドなどのケトンペルオキシド；1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルペルオキシ)バレレート、2,2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタンなどのペルオキシケタール；パーエタノンハイドロペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロペルオキシド、クメンハイドロペルオキシドなどのハイドロペルオキシド；ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、 α, α' -ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルペルオキシド；ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド

; ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネロピル)ベンゼン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルペルオキシド; ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド; t-ブチルペルオキシオクテート、t-ブチルペルオキシソブチレート、t-ブチルペルオキシラウレート、t-ブチルペルオキシ3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルペルオキシソフタレートなどのペルオキシエステルなどが挙げられる。

【0024】

これらのポリプロピレン分解型ペルオキシド(C)の中では、ジアルキルペルオキシドが好ましく、なかでも2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサンがペルオキシドの分解温度が低く、分解臭が少ない点で好ましい。

これらのポリプロピレン分解型ペルオキシド(C)は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0025】

前記ポリプロピレン分解型ペルオキシド(C)の添加量は、ポリプロピレン(A)100重量部に対して、0.001~0.5重量部の範囲内にあることが好ましく、0.005~0.2重量部の範囲内にあることがさらに好ましい。

ポリプロピレン分解型ペルオキシド(C)の添加量が、前記範囲内にあるとポリプロピレン分解型ペルオキシド(C)による改質ポリプロピレンの流動性に対する改質効果を充分に得られ、改質ポリプロピレンのMFRを増加させ過ぎたり、メルトテンションを低下させた改質ポリプロピレンの架橋発泡性能を損なうようなことがない。

【0026】

本発明では、上記ポリプロピレン(A)とポリプロピレン架橋型ペルオキシド(B)とを溶融混練し、次いで得られた混練物とポリプロピレン分解型ペルオキシド(C)とを溶融混練するが、このときいずれかの溶融混練時にビニル単量体を共存させてもよい。

本発明で必要に応じて用いられるビニル単量体としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸グリシルなどのメタクリル酸エステルなどが挙げられる。

【0027】

製造方法

本発明では、まずポリプロピレン（A）、ポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）および必要に応じて用いられる他の添加剤とを、リボンブレンダー、タンブラー、ブレンダー、ヘンシェルブレンダーなどで混合する。

混合されたポリプロピレン（A）、ポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）および必要に応じて添加される他の添加剤は次いで溶融混練することにより混練物（一部架橋されたポリプロピレン）が得られる。

【0028】

溶融混練の装置としては、コニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダー、単軸押出機、2軸押出機などの混練機、2軸表面更新機、2軸多円板装置などの横型かく攪拌機またはダブルヘリカルリボン攪拌機などの縦型攪拌機などを採用することができる。

これらのうち、特に2軸押出機が十分な混練が可能でかつ生産性に優れる点から好ましい。また、各々の材料を充分に均一に混合するために、前記溶融混練を複数回繰返してもよい。

【0029】

溶融混練時の加熱温度は、160～250℃、好ましくは170～220℃である。この温度範囲で溶融混練すると、ポリプロピレン（A）が充分に溶融し、かつ架橋剤が完全に分解するため好ましい。また溶融混練の時間は、一般に10

秒間～5分間、好ましくは30秒～60秒間である。

本発明では、次いで前記混練物と、ポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）とを溶融混練する。この処理により溶融特性が適性で、ストランド引き取り可能な改質ポリプロピレンが得られる。

【0030】

前記混練物と、ポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）との溶融混練は、任意の各種の方法を採用することができるが、好ましくは、ポリプロピレン（A）とポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）の溶融混練に引き続き、混練物がまだ溶融している状態において、混練物にポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）を添加してさらに溶融混練することが好ましい。

【0031】

具体的には、混練部を少なくとも2つ備えた2軸押出機を用い、ホッパーよりポリプロピレン（A）とポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）との混合物を供給し溶融混練する。一方、ポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）を押出機の中間（一の混練部と他の混練部との間）に設けたサイドフィード口から供給して、ポリプロピレン（A）とポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）の溶融混練物に加えて、さらに溶融混練する方法が挙げられる。

【0032】

ポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）のサイドフィードは通常オートフィーダーにより行うことができる。ポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）は固体粉末状であっても、溶剤に溶解させた溶液の状態であってもよいし、水に分散させたエマルジョンの状態であってもよい。

ポリプロピレン（A）とポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）とを溶融混練してなる溶融混練物とポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）との溶融混練時の加熱温度は160～250℃、好ましくは170～220℃である。この温度範囲で溶融混練すると、溶融混練物が充分に溶融し、かつポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）が完全に分解して得られる組成物が成形時に更に性状を変化させることができないため好ましい。また溶融混練の時間は、一般に10秒間～5分間、好ましくは30秒～60秒間である。

【0033】

このようにして得られた改質ポリプロピレンは、メルトフローレート (ASTMD 1238、230°C、荷重2.16kg) が好ましくは0.1~15g/10分の範囲にあり、メルトテンションが好ましくは3~20gの範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めたM_w/M_nが好ましくは2~5の範囲にあり、沸騰パラキシレン抽出によるゲル分率が好ましくは0.1~10重量%の範囲にある。

【0034】

発泡体

本発明の製造方法で製造された改質ポリプロピレンから発泡体を製造する方法としては、主として次の2つの方法を例示できる。

- (1) 上記方法で得た改質ポリプロピレンと、分解型発泡剤と、必要に応じて他の添加剤とを溶融加熱し、発泡成形する方法。
- (2) 溶融させた状態の改質ポリプロピレンに揮発型発泡剤を圧入したのち、押出機により押出すことにより発泡体を得る方法。

【0035】

前記方法(1)で用いられる分解型発泡剤は、発泡剤が分解して炭酸ガス、窒素ガスなどの気体を発生する化合物であって、無機系の発泡剤であっても有機系の発泡剤であってもよく、また気体の発生を促す有機酸などを併用添加してもよい。

分解型発泡剤の具体例として、次の化合物が挙げられる。

(a) 無機系発泡剤：

重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム。

(b) 有機系発泡剤：

N,N'-ジニトロソテレタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのN-ニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物；ベンゼンスルフォニルヒドラジド、トルエン

スルフォニルヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルフェニルヒドラジド)、ジフェニルスルフォン-3,3'-ジスルfonylヒドラジドなどのスルフォニルヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルfonylアジド、p-トルエンスルfonylアジドなどのアジド化合物。

【0036】

これらの中では、重炭酸水素ナトリウムなどの炭酸塩または炭酸水素塩が好ましい。

これらの分解型発泡剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

前記分解型発泡剤の添加量(混練量)は、発泡剤の種類および目標発泡倍率により選択すればよいが、改質ポリプロピレン100重量部に対して、0.5~100重量部の範囲内にあることが好ましい。

【0037】

また、発泡体の気泡径を適宜の大きさにコントロールするために、必要に応じて、クエン酸等の有機カルボン酸またはタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。

必要に応じて用いられる発泡核剤は、改質ポリプロピレン100重量部に対して、通常0.01~1重量部添加して用いられる。

【0038】

前記方法(1)では、前記改質ポリプロピレンと前記分解型発泡剤とを共に溶融押出機に供給し、適宜の温度で溶融混練しながら発泡剤を熱分解させることにより気体を発生させ、この気体を含有する溶融状態の改質ポリプロピレンをダイアリ吐出することにより、発泡体に成形することができる。この方法における溶融混練温度および溶融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、通常溶融混練温度が170~300°C、溶融混練時間が1~60分間で行うことができる。

【0039】

前記方法(2)の場合、発泡剤として揮発型発泡剤を用いることができる。

好ましい揮発型発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサ

ン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、パーフルオロシクロブタンなどのハロゲン化炭化水素類；二酸化炭素、チッ素、空気などの無機ガス；水などが挙げられる。これらの揮発型発泡剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0040】

前記方法（2）における揮発型発泡剤の添加量（混練量）は、発泡剤の種類および目標発泡倍率により異なるが、改質ポリプロピレン100重量部に対して、0.5～100重量部の範囲内にあることが好ましい。

また、前記方法（2）では、押出機内で前記改質ポリプロピレンを溶融させ、この押出機内に前記揮発型発泡剤を圧入し、高圧に保持しつつ溶融状態の該改質ポリプロピレンと混練し、充分に混練された改質ポリプロピレンと揮発型発泡剤との混練体をダイより押出すことにより、発泡体に形成することができる。この方法における溶融混練温度および溶融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、溶融混練温度が130～300℃、溶融混練時間が1～120分間であることが通常である。

【0041】

前記方法（1）においても、前記方法（2）においても、押出機で溶融し、発泡セルを有する溶融物をTダイまたは円筒状のダイより吐出し、好ましくはシートを成形することにより、発泡体に成形しうる。円筒状のダイより吐出した場合は、通常円筒状シートを1つまたは複数に切り分けた後に平滑にしたシートを引き取る。

【0042】

本発明に係る発泡体は、軽量性、断熱性、外部からの応力の緩衝性または圧縮強度が好適であるという点から、その密度が0.09～0.6g/cm³であることが好ましく、特に0.15～0.3g/cm³であることがさらに好ましい。従って、改質ポリプロピレンの発泡倍率は、好ましくは1.3～10倍、特に1.6～6倍発泡の範囲である。

【0043】

また、本発明の発泡体は、好適な耐熱性を有し、外力の緩衝性がよく、そして好適な圧縮強度を有するという点から、その独立気泡率が50%以上であることが好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

また、本発明に係る発泡体の製法において、製造しうる形状としてはシート状やボード状などの板状、チューブ状や袋状などの中空状、円柱状やだ円柱状や角柱状やストランド状などの柱状、粒子状など様々な形状が挙げられる。

【0044】

本発明の方法で得られた改質ポリプロピレンはメルトテンションが高く、かつMFRが適度であることから、特に発泡シート状に成形することに適している。

この改質ポリプロピレンから製造された発泡シートは二次成形成が良好であり、熱圧空成形または真空成形により、発泡シートからトレーなどを多量に成形することができる。

【0045】

本発明のポリプロピレン発泡体は軽量で剛性が高く、かつ耐薬品性、食品衛生性に優れていることから、従来ポリスチレンが使用されていた食品包装用、特にカップラーメン、アイスクリーム容器、魚、肉のトレー等に使用することができる。

【0046】

【発明の効果】

本発明によると、流動性が優れ、かつメルトテンションが高く、適度な流動性を有する改質ポリプロピレンが得られる。この改質ポリプロピレンからは、二次加工性が優れ、外観美麗な、耐熱性、食品衛生性に優れた発泡体を成形すること

ができる

本発明に係る発泡体は、二次加工性が優れ、外観美麗で、耐熱性、食品衛生性に優れている。

【0047】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0048】

【実施例1】

第1の混練部と第2の混練部との2個所の混練部を有するようにスクリューアレンジメントされ、スクリューの回転速度を150 rpmとした同方向完全噛合型2軸押出し機 ((株)テクノベル製、KZW25-30MG、スクリュー径31mm ϕ 、L/D = 30) に、ホッパーよりプロピレン単独重合体 (商品名: J104、グランドポリマー (株) 製、MFR: 8.0 g/10分) 100重量部とビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカルボネート (商品名: パーカドックス16、化薬アクゾ(株)製) 1.0重量部を10kg/hrの速度で供給した。

【0049】

一方、2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン (商品名: パーケシン25B、日本油脂社製) をプロピレン単独重合体 (商品名: J104、グランドポリマー (株) 製) で1/50倍に希釀したマスター粉末を第1の混練部と第2の混練部との中間に設けられたサイドフィード口から100g/hrの速度で自動フィーダーにより供給し、樹脂温度190°C、樹脂の平均滞留時間30秒で溶融混練し、溶融押し出しして改質ポリプロピレンAのペレットを得た。

【0050】

この改質ポリプロピレンAのペレットで、MFR、メルトテンションを測定、ゲル分率を算出した。結果を表1に示す。参考として分子量分布 (Mw/Mn) を併せて記載した。

なお、メルトフローレート (MFR) は ASTM D 1238 の方法により 230°C、荷重 2. 16 kg で測定した値である。

【0051】

メルトテンションは、メルトテンション測定装置（東洋精機製作所(株)製）を用いて、オリフィス (L = 8. 00 mm, D = 2. 095 mm)、設定温度: 230°C、ピストン降下速度 30 mm/min、巻取り速度 4 mm/min の条件下で、ロードセル検出付きプーリーの巻取り荷重を測定した値である。

M_w 、 M_n および M_z は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を使用して測定された値である。例えば、Waters社製の 150C型機を用い、ポリマーラボラトリーズ社製のカラム PlmixedB を取り付け、測定温度を 135°C とし、溶媒として o-ジクロロベンゼンを使用し、ポリマー濃度 0. 15 重量% のサンプル量を 400 μ l 供給し、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線から M_w 、 M_n および M_z を求めることができる。

【0052】

ゲル分率は、#400 メッシュの金網中に試料を約 2 g 装入し、沸騰パラキシレン還流で 6 時間抽出を行い、金網内に残存した物の重量から下記の式で算出した。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{残存物量 (g)} / \text{仕込み量 (g)}) \times 100$$

【0053】

【実施例 2】

実施例 1 で用いたビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネットの配合量と 2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサンの供給量をそれぞれ 0. 8 重量部、50 g / hr に変更したこと以外は実施例 1 と同様に行い改質ポリプロピレン B を得た。この改質ポリプロピレン B の性状測定結果を表 1 に示す。

【0054】

【参考例 1】

実施例 1 において 2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルペルオキシ) ヘキサンをサイドフィードしなかったこと以外は実施例 1 と同様に行い改質ポリプロピレン

Cを得た。この改質ポリプロピレンCの性状測定結果を表1に示す。

【0055】

【実施例3】

改質ポリプロピレンAのペレット100重量部、発泡剤マスターバッチ（商品名：PE-RM410EN、大日精化（株）製、重炭酸ナトリウム／クエン酸配合品）3重量部とをタンブラー式ブレンダーで3分間混合した。この混合物を先端に80mmφのサーチュラーダイおよび190mmφのマンドレルが設けられた65mm単軸押出機（L/D=2.8）を用いて、厚さ0.8mmの環状発泡シートを成形した。この製造装置における環状発泡シートの膨比は2.4であった。この環状発泡シートの1角を切り開いて平滑シートとして引取機により引き取った。

【0056】

得られた発泡シートの発泡倍率、外観、セル形状及び二次成形性（真空成形性）につき評価した。結果を表2に示す。

シート外観：目視にて下記評価基準により評価した。

○：未発泡部位や凹凸、コルゲート見られない

×：未発泡部位や凹凸、コルゲートが見られる。

【0057】

発泡倍率（M）：重量と水没法により求めた体積とから見かけ密度（D）を算出し、真比重（0.90）から「 $M = 0.90 / D$ 」で求めた。

セル形状：発泡シート断面のSEM観察を行い、気泡の状態観察を行った。隣接する気泡同士がお互い独立している場合を「独立」、繋がっている場合を「連通」とし、評価した。

【0058】

二次加工性：直径が50mm、深さが30mm、40mm、50mmの3個のカップを同時に真空成形できる金型を用いてシートを160℃で2分加熱後真空成形したときの、成形されたカップの形状を良○、不良×で評価し、カップの外観を5段階（良：5…不良：1）で評価した。

【0059】

【実施例4】

実施例3において改質ポリプロピレン組成物Aに代えて、改質ポリプロピレン組成物Bを用いたこと以外は実施例3と同様にして厚さ0.8mmの発泡シートを成形した。この発泡シートを実施例3と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0060】

【参考例2】

実施例3において改質ポリプロピレン組成物Aに代えて、改質ポリプロピレン組成物Cを用いたこと以外は実施例3と同様にして厚さ0.8mmの発泡シートを成形した。この発泡シートを実施例3と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0061】

【比較例1】

実施例3において改質ポリプロピレン組成物Aに代えて、ポリプロピレンプロピレン単独重合体（商品名：J104、グランドポリマー（株）製、MFR：8.0g/10分）を用いたこと以外は実施例3と同様にして厚さ0.8mmの発泡シートを成形した。この発泡シートを実施例3と同様にして評価した。真空成形はドローダウンがひどく成形できなかった。結果を表1、2に示す。

【0062】

【表1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	参考例 1	比較例 1
ホッパー 装入	原料ポリプロピレン (重量部)	100	100	100	100
	架橋型ベルオキシド (重量部)	1.0	0.8	1.0	—
	装入速度 (kg/h)	10	10	10	10
サイド 装入	マスター粉末装入速度 (g/h)	100	50	—	—
ポリプロピレン 改質	MFR (g/10min)	6.8	5.6	3.2	8.0
	Mw/Mn	2.6	3.0	5.6	5.6
	メルトテンション (g)	5.5	7	12	0.7
	ゲル分率 (%)	0.4	0.4	0.3	0

【0063】

【表2】

表 2

		実施例 3	実施例 4	参考例 2	比較例 1
改質ポリプロピレン		A	B	C	D
発泡 シート	発泡倍率 (倍)	1.8	1.7	1.9	1.1
	外観	○	○	○	×
真空 成形	セル形状	独立	独立	独立	—
	形状	○	○	○	—
	外観	5	5	4	—

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流動性に優れ、かつメルトテンションが高い改質ポリプロピレンが得られるような改質ポリプロピレンの製造方法を提供すること、外観美麗で、耐熱性に優れる改質ポリプロピレンが得られるような改質ポリプロピレンの製造方法を提供すること。

【解決手段】 改質ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法は、ポリプロピレン樹脂（A）とポリプロピレン架橋型ペルオキシド（B）とを160～250℃で溶融混練し、次いで得られた混練物とポリプロピレン分解型ペルオキシド（C）を160～250℃で溶融混練する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [596059945]

1. 変更年月日 1997年 7月11日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区京橋一丁目18番1号
氏 名 株式会社グランドポリマー